

1/7/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010975361

WPI Acc No: 1996-472310/ 199647

**Polyolefin cation exchange membrane prodn - comprises crosslinking
sulphonic acid gp.-contg polyolefin film by electron beam irradiation,
giving improved durability to oxidative degradation**

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 8239494	A	19960917	JP 9543171	A	19950302	199647 B
------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9543171 A 19950302

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 8239494	A	4	C08J-005/22		
------------	---	---	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 8239494 A

The membranes are produced by crosslinking polyolefin films contg. sulphonic acid groups using electron beams.

USE - Barrier membranes for redox flow cell, fuel cell, Zn-halogen cell and the electrolysis of H₂O or NaCl.

ADVANTAGE - The process with the limited amount of radiation gives ion exchange polyolefin membranes with a sufficient crosslinkage and a durability for oxidative degradation.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239494

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/22	1 0 1		C 0 8 J 5/22	1 0 1
	3/28	C E S		3/28
	7/00	C E S		7/00
		3 0 4		C E S A
				3 0 4
C 0 8 L 23/02	L B Z		C 0 8 L 23/02	L B Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-43171

(22) 出願日 平成7年(1995)3月2日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 大矢 晴彦

東京都新宿区高田馬場2丁目8番18号

(72) 発明者 景山 芳輝

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72) 発明者 中島 正人

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン系陽イオン交換膜の製造法

(57) 【要約】

【目的】 極めて少ない電子線量の照射によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対しても耐久性を有するポリオレフィン系イオン交換膜を製造する方法の提供。

【構成】 ポリオレフィンフィルムを紫外線照射下にクロロスルホン化合物と接触させ、次いで水あるいはアルカリ性水溶液と接触させることによりスルホン酸基を導入し、その後電子線を照射して架橋させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムに、電子線を照射し、架橋させることを特徴とするポリオレフィン系陽イオン交換膜の製造法。

【請求項2】 前記スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムが、ポリオレフィンフィルムを紫外線照射下にクロルスルホン化合物と接触させ、次いで水あるいはアルカリ性水溶液と接触させることにより、スルホン酸基を導入したものである請求項1記載の方法。

【請求項3】 電子線が1～30Mradの線量で前記ポリオレフィンフィルムに照射される請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばレドックスフロー電池、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、食塩電解、水分解、等における各種隔膜として使用可能な、ポリオレフィン系陽イオン交換膜の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】レドックスフロー電池、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、食塩電解、水分解等において使用されるイオン交換膜は、樹脂材質により分類すれば、大きくは炭化水素系イオン交換膜とフッ素系イオン交換膜とに分けられる。炭化水素系イオン交換膜の代表例であるスチレン-ジビニルベンゼン系陽イオン交換膜は、スチレン-ジビニルベンゼン共重合母体など、重合によって得られた架橋膜を濃硫酸またはクロルスルホン酸を用いてスルホン化することによって造られる。しかし、このような炭化水素系イオン交換膜からなる隔膜は、安価に大量供給できるものではあるものの、フッ素系イオン交換膜からなる隔膜に比較すると、耐酸化性に劣り、酸化力の強い液体が使用される場合には、耐久性に劣るとい

う欠点がある。一方、フッ素系の隔膜は耐酸化性を有するものの極めて高コストであるという問題がある。

【0003】従って、安価で耐酸化性を有する隔膜の開発が種々の分野で切望されているが、そのような隔膜の出現を切望されている具体例としては、バナジウム型レドックスフロー電池に使用される隔膜を挙げることができる。バナジウム型レドックスフロー電池は、常温、常圧で操作が可能な大容量の据置型2次電池として注目されているが、工業化に当たって克服しなければならない大きな技術的課題は、バナジウム電解液、とりわけ五価のバナジウム電解液が極めて高い酸化力を有することにより、イオン交換膜の酸化劣化を起こすことである。例えば、代表的な陽イオン交換膜として多用され、しかも安価なスチレン・ジビニルベンゼン系イオン交換膜は、バナジウムレドックスフロー電池用の隔膜として使用した場合には、隔膜の酸化劣化があって耐久性がないこと、およびフッ素系の隔膜は長期間使用しても酸化劣化は見られないが、電力貯蔵用電池として極めて厳しい経済性を要求されるレドックスフロー電池においては、コ

2

スト面より使用できないことが報告されている（野崎ら、The 31th Battery Symposium, Japan, 3C10, 301(1990)）。

【0004】一般に、安価で耐酸化性を有するポリマーとしては、ポリオレフィンフィルムが知られている。しかし、これをベース材料としてイオン交換膜を作製した場合には、種々の問題があってイオン交換膜としては使用できなかった。例えば、ポリエチレンフィルムを濃硫酸でスルホン化して得られる陽イオン交換膜では、ポリエチレンの3次元の架橋が不十分であるため、液に浸漬すると膨潤が起り、イオン交換樹脂としての安定性に乏しく使用できない。一方、3次元の架橋を増やすため、ポリエチレンフィルムに予め電子線等の放射線を照射して架橋する方法も知られている。しかし、イオン交換膜として使用するには、ゲル分率が90%以上の高い架橋度が要求されるのに対し、例えば20Mrad程度の比較的少量の照射量では、ゲル分率が高々70%程度であり、90%以上の十分な架橋度を得るために数百Mrad以上の大量の照射量を必要とすることが知られている（佐々木ら、“放射線照射によるプラスチックの改質”材料加工8号、165頁（1973年）アグネ発行）。そのため得られた膜は、極めて高価なものとなりレドックス電池隔膜など安価で耐久性の隔膜を大量供給することを前提とした用途には不適である。

【0005】従って、低コストのポリオレフィン系イオン交換膜を得るには、極めて少ない放射線量の照射によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対しても耐久性を有するポリオレフィン系イオン交換膜の製造法の開発が、切望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリオレフィンフィルムをベース樹脂としたイオン交換膜の製造法において、極めて少ない放射線照射量においても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対して耐久性を有するような低コストで大量生産可能なイオン交換膜の製造法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムに、電子線を照射して架橋させることにより、極めて少ない放射線照射量によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ耐酸化性を有するポリオレフィン系陽イオン交換膜を製造することができる。本発明に使用されるポリオレフィンフィルムは、炭素数2～8のオレフィンのホモポリマーあるいはそれらのオレフィンのコポリマーのフィルムが用いられる。これらのフィルムの例としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、エチレンプロピレン共重合体フィルム、ポリブテンフィルム、エチレンブテン共重合体フィルム、ポリペンテンフィルム、ポリヘキセンフィルム等を挙げることができ

る。また、本発明に使用されるポリオレフィンフィルムとして、ポリオレフィンの側鎖に、オレフィン基やハロゲン基がついたものを使用することも可能である。使用されるフィルムの厚さは、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $1 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0008】ポリオレフィンフィルムは、四塩化炭素溶液に1~3昼夜浸漬し、該フィルムを膨潤させて、反応に供することが好ましい。ポリオレフィンフィルムへのスルホン酸基導入方法としては、ポリオレフィンフィルムを紫外線照射下にクロロスルホン化合物と接触させ、
10 次いで、水あるいはアルカリ性水溶液と接触させて加水分解することにより、スルホン酸基を導入したポリオレフィンフィルムを得ることができる。具体的には、ポリオレフィンフィルムを、通常、窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下に、 SO_2Cl_2 、 SO_2HCl 等のクロロスルホン化合物（通常ガスが好ましく用いられる）と接触させ、該フィルムと該化合物との反応により、該フィルムにクロロスルホン基が導入される。その際に使用される紫外線源としては、通常、プラズマ、水銀ランプ等
20 を挙げることができる。紫外線の照度は、通常、1万~3万ルクス程度が用いられ、照射時間は、 $0.1 \sim 10$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 3$ 時間である。ポリオレフィンフィルムへのスルホン基の導入は、上記のクロロスルホン化したポリオレフィンフィルムを、水あるいはアルカリ性水溶液に浸漬し、クロロスルホン基を加水分解することにより行われる。

【0009】スルホン基を導入したポリオレフィンフィルムの架橋は電子線の照射により行われる。使用される電子線は、該フィルムにラジカルを発生させポリオレフィン分子間の架橋を起こさせるものであればよい。
30 電子線源としては、低エネルギー加速器などが使用することができる。照射する電子線量は、ポリオレフィンフィルムの材質によっても異なるが、 $1 \sim 30 \text{Mrad}$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{Mrad}$ である。照射量が 1Mrad 未満と、ポリオレフィンの架橋が不十分であり、 30Mrad を越えるとスルホン基が分解して膜機能が低下するので好ましくない。照射は、空气中、酸素雰囲気中、窒素雰囲気中のいずれでも行うことができる。

【0010】得られた膜の架橋度の測定は、架橋した膜のゲル分率を尺度として用いた。ゲル分率の測定は膜を
40 キシレン溶媒中で8時間煮沸抽出した後、 50°C で4時間減圧乾燥させ、ゲルの重量を測定し、最初の膜の重量との重量%で算出した。本発明の方法によれば、得られるイオン交換膜のゲル分率は、通常85%以上、好ましくは95%以上であり、極めて少ない電子線量により、このような高い架橋度が実現できる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に特に限定されるものではない。

実施例1

バナジウムレドックスフロー電池用隔膜として使用されるイオン交換膜の製造およびその評価を実施した例を下記に示す。

イオン交換膜の製造

$20 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム（三菱油化（株）製ユカロンハード）を四塩化炭素溶液中に2昼夜浸漬し、フィルムを膨潤させてイオン交換膜の製造に供した。該フィルムのクロロスルホン化反応は、アクリル樹脂製のケース内を、室温下、 SO_2Cl_2 ガスと窒素ガスを容積比で1:4となる雰囲気となるようにして、超高压水銀灯（ウシオ電気（株）、UI-501C）を用いて、
2,000ルクスの紫外線を1時間照射した。次いで、この得られたフィルムを5%NaOH水溶液に4時間浸漬することにより、該フィルムに形成したクロロスルホン基を加水分解し、該フィルムにスルホン基を導入して陽イオン交換ポリエチレンフィルム膜を作製した。この交換膜の架橋を行うため、電子線源として低エネルギー加速器（最大出力300KeV、100mA）を用い、放射線量10Mradで膜の架橋を行った。赤外スペクトルにより測定したこの膜の架橋後のスルホン基導入量は
3.8 mmol/g膜であった。

【0012】イオン交換膜の性能評価

上記のようにして製造された膜の架橋度は、該膜のゲル分率を尺度として用いた。ゲル分率の測定は膜をキシレン溶媒中でフッ石とともに24時間煮沸抽出した後、12時間減圧乾燥させ、ゲルの重量を測定し、ゲル分率（%）（ゲルとして残った重量（g）/最初の膜の重量（g） $\times 100$ ）を算出した。なお、キシレン溶液中で24時間抽出したのは、ポリマーがゾル状態になるのを防止するためである。測定の結果、ゲル分率は98.7%であり、イオン交換容量は3.6（meq/g膜）であり、
輪率は94%であった。膜抵抗は、2モルKCl溶液中で測定した。クロロスルホン化を行わないときの抵抗は $4 \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であったが、スルホン基導入後電子線の照射前の膜抵抗は $0.53 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、照射後においても、 $0.51 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。このように、陽イオン交換膜として優れた性能を有する。膜の耐久性の測定は、バナジウムレドックスフロー電池用電解液として使用され、極めて高い酸化性を有する2モルV₂O₅・2M硫酸水溶液に6カ月浸漬することにより行った。その結果、膜の機械的破損は全く見られなかった。

【0013】実施例2

実施例1のイオン交換膜の製造において、クロロスルホン化における紫外線照射時間を120分とした他は実施例1と同様にしてイオン交換膜を作製した。得られたイオン交換膜のスルホン基導入量は、3.9 mmol/g膜であり、ゲル分率は99.1%であった。イオン交換容量は3.7（meq/g膜）であり、輪率は95%であった。
50 膜抵抗は $0.53 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。膜の耐久性に

ついても、膜の機械的破損は全くみられなかった。

【0014】比較例1

紫外線照射の架橋度へ及ぼす影響を調べるために、実施例1のイオン交換膜の製造においてクロロスルホン化の際に紫外線照射を行わなかった他は、実施例1と同様にしてイオン交換膜を作製した。このイオン交換膜のゲル分率を測定した結果、57%であり、イオン交換膜としての架橋度を満たしていなかった。

【0015】比較例2

比較例1のイオン交換膜の製造において、電子線照射の照射量を50Mradに変えた他は、比較例1と同様にしてイオン交換膜を作成した。このイオン交換膜のゲル分率を測定した結果、76%であり、この場合もイオン交換膜としての架橋度を満たしていなかった。

【0016】比較例3

実施例1におけるイオン交換膜の製造において、電子線の照射を行わなかった他は、実施例1と全く同様にしてイオン交換膜を作成した。この隔膜のゲル分率は28%であった。この場合もイオン交換膜としての架橋度を満たしておらず、隔膜としての使用は不適であった。

【0017】比較例4

実施例2におけるイオン交換膜の製造において、電子線の照射を行わなかった他は、実施例2と全く同様にしてイオン交換膜を作製した。この隔膜のゲル分率は40%であった。この場合もイオン交換膜としての架橋度を満

たしておらず、隔膜としての使用は不適であった。

【0018】比較例5

イオン交換膜作製のポリエチレンフィルムとして、実施例1で使用したポリエチレンフィルムに、予め、10Mradの電子線照射を行ったもの及び40Mradの電子線照射を行った2種類のフィルムを作製した。これらのフィルムを使用してスルホン化後の電子線照射を行わなかった他は、実施例1と同様にしてイオン交換膜を作製した。これらのフィルムのゲル分率を測定した結果、10Mradの電子線照射では41%であり、50Mradの電子線照射においても、43%と小さく、いずれも隔膜としての架橋度を満たしておらず、イオン交換膜としての使用は不適であった。

【0019】

【発明の効果】本発明の方法によれば、極めて少ない放射線量の照射によっても、イオン交換膜として十分な架橋度を持ち、かつ酸化劣化に対しても耐久性を有するポリオレフィン系イオン交換膜の製造がかわるであり、得られたポリオレフィン系陽イオン交換膜は、レドックスフロー電池、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、食塩電解、水分、等における各種隔膜として使用可能である。中でも、電解液との長期接触においても耐久性を要し、かつ低コスト性を要求されるバナジウムレドックスフロー電池用隔膜として好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C08L 23/02

識別記号

LDD

庁内整理番号

FI

C08L 23/02

技術表示箇所

LDD

(72)発明者 佐藤 完二

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
鹿島北共同発電株式会社V電池開発室内

(72)発明者 芝田 瑛

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三
菱化学株式会社機能資材カンパニー内